

10/527,441



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 039 125** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) Int. Cl.⁶ **C 23 C 4/08, B 22 F 1/02**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 5009968/02, 15.08.1991

(46) Date of publication: 09.07.1995

(71) Applicant:

Valitova V.M.,
 Afonichev D.D.,
 Khajretdinov Eh.F.

(72) Inventor: Valitova V.M.,
 Afonichev D.D., Khajretdinov Eh.F.

(73) Proprietor:
 Institut problem sverkhplastichnosti metallov RAN

(54) COMPOSITION POWDER FOR PLASMA SPRAYING COATINGS

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy. SUBSTANCE:
 composition powder has titanium particles
 clad with nickel layer and additionally
 clad with aluminium layer at the
 following ratio of components in powder,
 wt.-% aluminium 5-20; nickel 20-70, and
 titanium the rest. Powder particles size is
 45-120 mcm. External cladding aluminium

layer is prepared from organometallic
 aluminium compounds. Coating obtained on the
 basis of powder has the following indices:
 microhardness is 30000-35000 MPa; porosity
 is 2-3% wear resistance is
 (10-13)·10⁻⁵ g/mm²h; wear resistance at
 heating to 1000 C is (15-16)·10⁻⁵ g/mm²h.
 EFFECT: enhanced quality of composition
 powder. 1 tbl

RU 2 039 125 C1

RU 2 039 125 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 039 125** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 23 C 4/08, B 22 F 1/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5009968/02, 15.08.1991

(46) Дата публикации: 09.07.1995

(56) Ссылки: Типовая технологическая инструкция
ТТТ 5-30-14-14-82.Ю.С.Борисов.
Газотермические покрытия из порошковых
материалов. Справочник. Киев. Наукова думка.
1987, с.417-420.

(71) Заявитель:

Валитова В.М.,
Афоничев Д.Д.,
Хайретдинов Э.Ф.

(72) Изобретатель: Валитова В.М.,
Афоничев Д.Д., Хайретдинов Э.Ф.

(73) Патентообладатель:

Институт проблем сверхпластичности металлов
РАН

(54) КОМПОЗИЦИОННЫЙ ПОРОШОК ДЛЯ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

(57) Реферат:

Сущность изобретения: композиционный порошок для напыления покрытий содержит частицы титана, плакированные слоем никеля и дополнительно плакированные слоем алюминия, при следующем соотношении компонентов в порошке, мас. алюминий 5 20; никель 20 70; титан остальное. При этом частицы порошка имеют размер 45 120 мкм, а

внешний плакирующий слой алюминия получают из металлоорганических соединений алюминия. Покрытие, полученное на основе порошка имеет показатели: микротвердость 30000 35000 МПа; пористость 2 3% износостойкость $(10-13) \cdot 10^{-5}$ г/мм²ч, износостойкость при нагреве до 1000°C $(15-16) \cdot 10^{-5}$ г/мм²ч 1 табл.

RU 2 039 125 C1

RU 2 039 125 C1

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности к материалам для плазменного напыления защитных и износостойких покрытий.

Проблема упрочнения поверхности различных деталей имеет большое значение, поскольку нанесение износостойких, жаропрочных и других защитных покрытий позволяет получать конструкционные материалы с высокими эксплуатационными свойствами, что резко увеличивает срок службы изделий. Наиболее часто в качестве напыляемого на поверхность материала плазменным методом используют композиционные порошки.

Известен композиционный порошок, который включает в себя частицы алюминия, хрома, молибдена, покрытые слоем никеля. Толщина никелевого покрытия составляет 5-10 мкм. Результаты исследований плазменных покрытий, полученных из указанного порошка, показывают, что пористость покрытия толщиной 0,2 мм достигает 10% а прочность сцепления покрытия толщиной 0,2 мм с основой из стали Ст3 составляет 25-29 МПа.

Наиболее близким техническим решением является композиционный порошок для плазменного напыления, который отвечает следующему составу: никель 10-12 мас. остальное титан, размер частиц 45-100 мкм.

Прочность сцепления покрытия, полученного при плазменном напылении порошка Ti-Ni, со сталью составляет 30-35 МПа при толщине 0,4 мм. Твердость покрытия порядка 40 ед. HRC, а микротвердость фазы Ni_3Ti порядка 6900 МПа. Покрытие на основе порошка Ti-Ni используется, в основном, в качестве износостойкого покрытия.

Недостатком композиционного порошка является то, что покрытие, полученное при плазменном напылении, обладает пористостью 2-10% и имеет сложный фазовый состав. В покрытии присутствуют сплавы титан-никель, окись титана (TiO_2) и сложные окислы ($NiTiO_3$). Покрытие из порошка Ti-Ni используется, в основном, в качестве износостойкого покрытия, работающего в условиях износа без ударных нагрузок. Кроме того, покрытие обладает низкой теплостойкостью и при нагреве выше 350°C происходит его интенсивное окисление.

Цель изобретения повышение качества композиционных порошков, обеспечивающее повышение износостойкости, микротвердости и теплостойкости покрытия.

Для достижения указанной цели предложен композиционный порошок для плазменного напыления покрытий, имеющий следующее соотношение компонентов, мас. никель 20-70; алюминий 5-20; титан остальное.

Порошок с размером частиц 45-120 мкм представляет собой титан, плакированный сначала никелем методом химического никелирования, а затем алюминием методом термического разложения алюмоорганического соединения.

Покрытие, получаемое при плазменном напылении композиционного порошка Ti-Ni-Al, имеет прочность сцепления с основой из стали 55-60 МПа при толщине покрытия 0,4 мм, а пористость покрытия не превышает 2-3%. Структурный и фазовый анализ

покрытия выявил наличие интерметаллидной фазы Ni_3TiAl . Микротвердость покрытия составляет 30000-35000 МПа. Испытание покрытия на истирание проведено по системе "колодка-диск" при давлении 10 МПа и скорости скольжения 8 м/с. Интенсивность износа равна $(10-13) \cdot 10^{-5}$ г/мм² ч. Интенсивность износа покрытия после нагрева до 1000°C и выдержке в течение 4 ч составляет $(15-16) \cdot 10^{-5}$ г/мм² ч. Проведено испытание покрытия в производственных условиях на оправках для горячей навивки пружин в условиях нагрева оправок до температуры 800-850°C. Износ оправок составляет 0,035 мм ч.

Существенными отличительными признаками композиционного порошка являются процентное содержание компонентов и порядок расположения слоев плакирующих металлов.

Известен порошок для газотермического напыления покрытий на основе алюминия, плакированного никелем: Al-Ni. Покрытие, получаемое при напылении порошка Al-Ni, имеет неоднородную фазовую структуру и наряду с интерметаллидными соединениями и твердыми растворами содержит также оксид алюминия Al_2O_3 , попадающий в покрытие из исходных порошков алюминия. Покрытия, получаемые из плакированных порошков Ni-Al, имеют низкую микротвердость, лежащую в диапазоне 4000-9000 МПа. Многофазность покрытия часто приводит к разрушению из-за его расслоения, что ограничивает условия и диапазон рабочих температур.

Известен способ нанесения алюминиевого покрытия на пучок нитевидных кристаллов для получения полуфабриката для изготовления известного композиционного материала и напыление на поверхность заготовки слоя алюминия для улучшения условий трения между поверхностями заготовки и инструмента. Однако, на основании имеющихся данных нельзя было предположить, что сочетание плакирующих слоев Ti-Ni-Al и их содержание позволит получить покрытие с высокими эксплуатационными свойствами.

Известное сочетание слоев Ti-Ni по прототипу обеспечивает покрытие с микротвердостью порядка 7000 МПа, а сочетание Al-Ni 9000 МПа, соответственно, в то время как заявляемый композиционный порошок Ti-Ni-Al имеет микротвердость 35000 МПа.

Это связано с высокой реакционной способностью пиролитического алюминия и порядком расположения плакирующих слоев. Проведение алюминирования порошка TiNi в инертной атмосфере исключает наличие окисного слоя Al_2O_3 на границе раздела TiNi-Al. Кроме того, раствор АОС проникает сквозь поры никелевого покрытия и восстанавливает оксидные пленки на никеле и титане. Отсутствие окисных пленок на металлах и высокая реакционная способность алюминия обеспечивает энергичное взаимодействие металлов до температуры плавления алюминия. По данным ДТА взаимодействие начинается при температуре < 600°C, при этом выделяющееся тепло реакции алюминия с никелем способствует включению титана во

взаимодействие с образованием при плазменном напылении интерметаллида Ni_3TiAl .

Пример 1. Химическое никелирование порошка титана проводят по известной методике. 50 г порошка титана помещают в реактор с щелочным раствором (pH 8-9), содержащим никеля сульфат 75 г $NiSO_4$, 83 г натрия лимоннокислого и 83 г хлористого аммония. При температуре 78-88 °С в реакционную смесь при перемешивании порциями добавляют 75 г восстановителя гипофосфит натрия NaH_2PO_2 . По окончании процесса плакированный порошок отделяют, промывают водой и сушат. Получают 64 г порошка Ti-Ni с содержанием никеля 29 мас.

Алюминирование частиц плакированного никелем титана Ti-Ni проводят разложением диизобутилалюминийгидрида $(i-C_4H_9)_2AlH$ (ДИБАГ). В грушевидную колбу в атмосфере помещают 50 г предварительно обезжиренных в смеси растворителей (ацетон+спирт) и высушенных при $T=80^\circ C$ частиц Ti-Ni. Приливают 46 мл 75% -ного раствора ДИБАГ в толуоле, в колбу помещают излучатель ультразвукового генератора УЗДН-2Т и включают на частоту 22 кГц. Реакционную смесь при перемешивании в УЗ-поле выдерживают 1 ч при температуре 250-280 °С. По окончании пиролиза, которое фиксируют по окончании выделения газа в барботере на выходе из реактора, порошок охлаждают в токе аргона и выдерживают в вакууме 0,3 мм рт.ст. для полного удаления продуктов пиролиза. Получают 56,8 г порошка титана, плакированного никелем и затем алюминием, с содержанием, мас. Ni 25; Al 12; Ti остальное.

Полученный порошок состава, мас. Ni 25; Al 12; Ti остальное, с размером частиц

45-120 мкм, использовали в качестве композиционного порошка для нанесения покрытия на стальную поверхность при следующих режимах: напряжение дуги 40-60 В; сила тока 300-350 А; мощность 30 кВт; плазмообразующий газ $Ar + 10\% N_2$; расход газа 2-3 м³/ч; дистанция напыления 100-150 мм. Было получено покрытие толщиной 0,4 мм со следующими свойствами: плотность 98% микротвердость 32000 МПа; износостойкость $12 \cdot 10^{-5}$ г/мм² ч; теплостойкость (износ после нагрева до 1000 °С) $15 \cdot 10^{-5}$ г/мм² ч.

Аналогично примеру 1 были получены порошки с иным процентным содержанием компонентов, данные сведены в таблицу.

На основании проведенных данных видно, что порошок позволяет получить покрытие с микротвердостью в 5 раз большей, чем у покрытия, изготовленного из порошка по прототипу. Покрытие обладает высокой плотностью, высокой прочностью сцепления с основой, однофазным фазовым составом, равномерным распределением твердости по сечению покрытия.

Формула изобретения:

КОМПОЗИЦИОННЫЙ ПОРОШОК ДЛЯ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ, содержащий частицы титана, плакированные слоем никеля, с размером частиц композиционного порошка 45-120 мкм, отличающийся тем, что частицы титана дополнительно содержат слой алюминия, расположенный непосредственно на слое никеля, при следующем соотношении компонентов в композиционном порошке, мас.

Алюминий 5-20

Никель 20-70

Титан Остальное

RU 2039125 C1

RU 2039125 C1

Пример	Состав порошка, масс. %			Характеристика покрытия			Показатели достижения цели		
	Ti	Ni	Al	плотность, %	толщина, мм	прочность сцепления, МПа	микротвердость, МПа	износостойкость, г/мм ² ч	теплостойкость (износ после нагрева до 1000°С в теч. 4 ч г/мм ² ч)
1	45	50	5	97	0,4	56	31000	12·10 ⁻⁵	16·10 ⁻⁵
2	40	40	20	98	0,4	60	35000	10·10 ⁻⁵	15·10 ⁻⁵
3	65	20	15	98	0,4	58	33000	11·10 ⁻⁵	15·10 ⁻⁵
4	20	70	10	97	0,4	57	32000	11·10 ⁻⁵	15·10 ⁻⁵
5	38	60	2	93	0,4	40	28000	16·10 ⁻⁵	29·10 ⁻⁵
6	35	30	35	91	0,4	30	23000	18·10 ⁻⁵	25·10 ⁻⁵
7	75	10	15	92	0,4	32	22000	20·10 ⁻⁵	28·10 ⁻⁵
8	13	80	7	93	0,4	30	23000	16·10 ⁻⁵	20·10 ⁻⁵
9*	50	36	14	91	0,4	25	15000	18·10 ⁻⁴	30·10 ⁻⁴
По прототи- пу	По прототи- пу	По прототи- пу	По прототи- пу	90	0,4	5	6900	5·10 ⁻⁴	25·10 ⁻⁴

* Композиционный порошок Ti-Al-Ni (титан плакирован сначала алюминием, затем никелем).